

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-284486

(43)Date of publication of application : 23.10.1998

(51)Int.Cl.

H01L 21/316  
H01L 21/768  
H01L 21/31

(21)Application number : 09-227736

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 25.08.1997

(72)Inventor : SUGAWARA TAKESHI  
AOI NOBUO  
ARAI YASUSHI  
SAWADA KAZUYUKI

(30)Priority

Priority number : 08228112 Priority date : 29.08.1996 Priority country : JP  
08268571 09.10.1996  
09 23522 06.02.1997 JP

JP

## (54) METHOD OF FORMING LAYER INSULATION FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the forming efficiency, cost and workability of an org. SOG layer insulation film.

SOLUTION: A material mainly contg. an org. Si compd.  $R_1xSi(OR_2)_{4-x}$  ( $R_1$  is phenyl or vinyl group,  $R_2$  is alkyl group, and  $x$  is 1-3, integer) is plasma polymerized or reacted with an oxidizer to form an org.-contg. Si oxide layer insulation film. The org. Si compd. with  $R_1$  of a phenyl group may be phenyltrimethoxysilane or diphenyldimethoxysilane and that with  $R_1$  of a vinyl group be vinyltrimethoxysilane or divinyl dimethoxysilane.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3226479

[Date of registration] 31.08.2001

BEST AVAILABLE COPY

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-284486

(43) 公開日 平成10年(1998)10月23日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 21/316

H 0 1 L 21/316

X

21/768

21/90

K

21/31

21/95

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平9-227736

(22) 出願日 平成9年(1997)8月25日

(31) 優先権主張番号 特願平8-228112

(32) 優先日 平8(1996)8月29日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-268571

(32) 優先日 平8(1996)10月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-23522

(32) 優先日 平9(1997)2月6日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 菅原 岳

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 青井 信雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 新井 康司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 前田 弘 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 層間絶縁膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 有機SOG膜よりなる層間絶縁膜の製膜性、コスト性及び加工性を向上させる。

【課題を解決するための手段】 一般式： $R^1_x Si (OR^2)_{4-x}$  (但し、 $R^1$  はフェニル基又はビニル基であり、 $R^2$  はアルキル基であり、 $x$  は1～3の整数である。) で表わされる有機シリコン化合物を主成分とする原料を、プラズマ重合反応させるか又は酸化剤と反応させることによって、有機含有シリコン酸化膜よりなる層間絶縁膜を形成する。 $R^1$  がフェニル基である有機シリコン化合物としては、フェニルトリメトキシシラン又はジフェニルジメトキシシランが挙げられ、 $R^1$  がビニル基である有機シリコン化合物としては、ビニルトリメトキシシラン又はジビニルジメトキシシランが挙げられる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式： $R^1_x Si(OR^2)_{4-x}$ （但し、 $R^1$ はフェニル基又はビニル基であり、 $R^2$ はアルキル基であり、 $x$ は1～3の整数である。）で表わされる有機シリコン化合物を主成分とする原料を、プラズマ重合反応させるか又は酸化剤と反応させることによって、有機含有シリコン酸化膜よりなる層間絶縁膜を形成することを特徴とする層間絶縁膜の形成方法。

【請求項2】 前記有機シリコン化合物は、フェニルトリメトキシシラン又はジフェニルジメトキシシランであることを特徴とする請求項1に記載の層間絶縁膜の形成方法。

【請求項3】 前記有機シリコン化合物は、ビニルトリメトキシシラン又はジビニルジメトキシシランであることを特徴とする請求項1に記載の層間絶縁膜の形成方法。

【請求項4】 一般式： $R^1_x SiH_{4-x}$ （但し、 $R^1$ はフェニル基又はビニル基であり、 $x$ は1～3の整数である。）で表わされる有機シリコン化合物を主成分とする原料を、プラズマ重合反応させるか又は酸化剤と反応させることによって、有機含有シリコン酸化膜よりなる層間絶縁膜を形成することを特徴とする層間絶縁膜の形成方法。

【請求項5】 前記有機シリコン化合物は、フェニルシラン又はジフェニルシランであることを特徴とする請求項4に記載の層間絶縁膜の形成方法。

【請求項6】 前記有機シリコン化合物は、ビニルシラン又はジビニルシランであることを特徴とする請求項4に記載の層間絶縁膜の形成方法。

【請求項7】 分子中に炭素原子同士の二重結合を2つ以上有する弗化炭素化合物を主成分とする原料をプラズマ重合反応させることによって、弗化アモルファスカーボン膜よりなる層間絶縁膜を形成することを特徴とする層間絶縁膜の形成方法。

【請求項8】 前記弗化炭素化合物は、炭素原子及び弗素原子のみからなることを特徴とする請求項7に記載の層間絶縁膜の形成方法。

【請求項9】 前記弗化炭素化合物はヘキサフルオロー1,3-ブタジエンであることを特徴とする請求項8に記載の層間絶縁膜の形成方法。

【請求項10】 分子中に炭素原子同士の三重結合を有する弗化炭素化合物を主成分とする原料をプラズマ重合反応させることによって、弗化アモルファスカーボン膜よりなる層間絶縁膜を形成することを特徴とする層間絶縁膜の形成方法。

【請求項11】 前記弗化炭素化合物は、炭素原子及び弗素原子のみからなることを特徴とする請求項10に記載の層間絶縁膜の形成方法。

【請求項12】 前記弗化炭素化合物は、ヘキサフルオロー2-ブチンであることを特徴とする請求項11に記載

の層間絶縁膜の形成方法。

【請求項13】 分子中に多環構造を有する弗化炭素化合物を主成分とする原料をプラズマ重合反応させることによって、弗化アモルファスカーボン膜よりなる層間絶縁膜を形成することを特徴とする層間絶縁膜の形成方法。

【請求項14】 前記弗化炭素化合物は、炭素原子及び弗素原子のみからなることを特徴とする請求項13に記載の層間絶縁膜の形成方法。

【請求項15】 前記弗化炭素化合物は、分子中に縮合環構造を有することを特徴とする請求項13に記載の層間絶縁膜の形成方法。

【請求項16】 前記弗化炭素化合物は、パーフルオロデカリン、パーフルオロフロレン又はパーフルオロテトラデカヒドロフェナンスレンであることを特徴とする請求項15に記載の層間絶縁膜の形成方法。

【請求項17】 一般式： $R^1_x Si(OR^2)_{4-x}$ （但し、 $R^1$ はフェニル基又はビニル基であり、 $R^2$ はアルキル基であり、 $x$ は1～3の整数である。）で表わされる化合物又はシロキサン誘導体よりなる有機シリコン化合物と、弗化炭素化合物との混合ガスを主成分とする原料を、プラズマ重合反応させるか又は酸化剤と反応させることによって、弗化炭素含有シリコン酸化膜よりなる層間絶縁膜を形成することを特徴とする層間絶縁膜の形成方法。

【請求項18】 有機シリコン化合物と、分子中に炭素原子同士の二重結合を2つ以上有する弗化炭素化合物との混合ガスを主成分とする原料を、プラズマ重合反応させるか又は酸化剤と反応させることによって、弗化炭素含有シリコン酸化膜よりなる層間絶縁膜を形成することを特徴とする層間絶縁膜の形成方法。

【請求項19】 有機シリコン化合物と、分子中に炭素原子同士の三重結合を有する弗化炭素化合物との混合ガスを主成分とする原料を、プラズマ重合反応させるか又は酸化剤と反応させることによって、弗化炭素含有シリコン酸化膜よりなる層間絶縁膜を形成することを特徴とする層間絶縁膜の形成方法。

【請求項20】 有機シリコン化合物と、多環構造を有する化合物よりなる弗化炭素化合物との混合ガスを主成分とする原料を、プラズマ重合反応させるか又は酸化剤と反応させることによって、弗化炭素含有シリコン酸化膜よりなる層間絶縁膜を形成することを特徴とする層間絶縁膜の形成方法。

【請求項21】 前記有機シリコン化合物は、一般式： $R^1_x Si(OR^2)_{4-x}$ （但し、 $R^1$ はフェニル基又はビニル基であり、 $R^2$ はアルキル基であり、 $x$ は1～3の整数である。）で表わされる化合物又はシロキサン誘導体よりなることを特徴とする請求項18～20のいずれか1項に記載の層間絶縁膜の形成方法。

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体装置における層間絶縁膜の形成方法に関するものである。

#### 【0002】

【従来の技術】半導体装置における層間絶縁膜としては、シリコン酸化膜、有機SOG (SpinOn Glass) よりなる有機成分を含有するシリコン酸化膜及び有機高分子膜が知られている。

【0003】ところで、半導体装置の層間絶縁膜には、配線容量を低減できる低い比誘電率と、半導体プロセスに耐える高い耐熱性が求められる。

【0004】半導体基板の上に形成されるLSIの微細化の進展により、金属配線同士の間の寄生容量である配線容量の増加が顕著となっており、これに伴って配線遅延によるLSIの性能の劣化が大きな問題となっている。配線容量は、金属配線同士の間のスペースの大きさと、該スペースに存在する層間絶縁膜の比誘電率とによって決定される。従って、配線容量の低減のためには、層間絶縁膜の比誘電率を低減することが重要である。

【0005】また、層間絶縁膜の耐熱性が低い場合には、半導体プロセスにおいて例えば400℃程度の熱処理を行なうと、層間絶縁膜が酸化して配線構造が流動化するため、配線の断線やショートという致命的な故障を引き起こすことになる。従って、層間絶縁膜としては、400℃程度の熱処理に耐える耐熱性が求められる。

【0006】ところで、シリコン酸化膜よりなる層間絶縁膜は比誘電率が高いという問題があるため、酸化シリコンに弗素が添加されてなる弗素添加シリコン酸化膜が提案されている。ところが、弗素添加シリコン酸化膜は、酸化膜を構成するシリコン原子に分極率の小さい弗素原子を結合させることによって低誘電率化を図っているが、弗素の添加量の増加に伴って吸湿性が増すので、比誘電率としては3.5程度が限度である。従って、高度に微細化されたLSIにおける層間絶縁膜としては、弗素添加シリコン酸化膜等のシリコン酸化膜は採用し難い。

【0007】そこで、高度に微細化されたLSIにおける層間絶縁膜としては、低い比誘電率を有する有機SOG膜又は有機高分子膜の採用が考慮される。

【0008】有機SOG膜は、メチル基やフェニル基等の有機成分を有するシリカ又はシロキサンを含有する溶液が熱硬化することにより形成され、熱硬化後も膜中に有機成分が残存しているので、3.0程度の低い比誘電率が得られる。

【0009】以下、第1の従来例として、有機SOG膜よりなる層間絶縁膜の形成方法について図6(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0010】まず、図6(a)に示すように、半導体基板1の上に第1層の金属配線2を形成した後、例えばテトラエトキシシランと酸素との混合ガスを原料とするプ

ラズマCVD法により、第1層の金属配線2を含む半導体基板1の上に全面に亘って第1のシリコン酸化膜3を形成する。その後、第1のシリコン酸化膜3の上に有機SOG薬液を回転塗布した後、熱硬化させて有機SOG膜4を形成する。

【0011】次に、図6(b)に示すように、有機SOG膜4に対して全面エッチバックを施して、第1の金属配線2の上に形成されている有機SOG膜4を除去する。

【0012】次に、図6(c)に示すように、例えばテトラエトキシシランと酸素との混合ガスを原料とするプラズマCVD法により、残存する有機SOG膜4を含む第1のシリコン酸化膜3の上に全面に亘って第2のシリコン酸化膜5を形成する。

【0013】次に、図6(d)に示すように、第2のシリコン酸化膜5及び第1のシリコン酸化膜3に対してレジストパターンをマスクとしてコンタクトホールを形成した後、レジストパターンを酸素プラズマにより除去する。その後、コンタクトホールに金属材料を埋め込んでコンタクト6を形成した後、第2のシリコン酸化膜5の上に第2層の金属配線7を形成すると、第1層の金属配線2と第2の金属配線7との間に、第1のシリコン酸化膜3、有機SOG膜4及び第2のシリコン酸化膜5よりなる層間絶縁膜が形成される。

【0014】以下、第2の従来例として、有機高分子膜である弗素化アモルファスカーボン膜よりなる層間絶縁膜の形成方法について説明する。弗素化アモルファスカーボン膜は、例えば、技術文献である「Extended Abstracts of the 1995 International Conference on Solid State Devices and Materials, Osaka, 1995, pp177-179」に示されているように、 $\text{CH}_4$ 等の炭化水素系成分と、 $\text{CF}_4$ 等の弗素含有成分との混合物を原料とするプラズマCVD法によって形成される。

【0015】すなわち、平行平板型のプラズマCVD装置の反応室内に原料ガスを導入した後、反応室内を数百mTorrの圧力に保つと共に、反応室内の平行平板電極に13.56MHzで100～300W程度の高周波電力を印加すると、原料ガスが部分的に分解してモノマー、イオン及びラジカルが生成される。その後、生成されたモノマー、イオン及びラジカルがプラズマ重合反応して、半導体基板上にプラズマ重合膜である弗素化アモルファスカーボン膜が堆積する。このようにして形成された弗素化アモルファスカーボン膜の堆積直後における比誘電率は2.0～2.5であって低い値を示す。

#### 【0016】

【発明が解決しようとする課題】ところで、前者の有機SOG膜は、有機SOG薬液を回転塗布する工程と、塗布された有機SOG膜を熱硬化させる工程とをそれぞれ複数回づつ行なって形成されるので、有機SOG膜の形成に多くの時間を要するので製膜性が悪いという問題、

及び有機SOG薬液を回転塗布する際に該薬液の大部分が無駄になるのでコストが高くなるという問題がある。

【0017】一方、図6(b)に示すように、有機SOG膜4に対して全面エッチバックを施すことなく、有機SOG膜4及び第1のシリコン酸化膜3にレジストパターンをマスクとしてコンタクトホールを形成した後、レジストパターンを酸素プラズマにより除去し、その後、コンタクトホールに金属材料を埋め込んでコンタクトを形成する場合には、以下に説明するような問題が生じる。すなわち、レジストパターンを酸素プラズマにより除去する工程において、コンタクトホールの側壁に露出した有機SOG膜4に含まれる $\text{Si-CH}_3$ が酸素プラズマと反応して $\text{Si-OH}$ が生成される。この $\text{Si-OH}$ は、コンタクトホールに金属材料を埋め込む工程において脱水縮合して $\text{H}_2\text{O}$ を生成する。生成された $\text{H}_2\text{O}$ はコンタクトにおける金属の酸化や汚染を引き起こし、コンタクトにおける導通不良の原因となる。

【0018】また、後者の弗素化アモルファスカーボン膜よりなる有機高分子膜は、比誘電率が極めて小さいという長所を有しているが、ガラス転移点が低いので耐熱性に劣るという問題がある。すなわち、従来の弗素化アモルファスカーボン膜は、 $300^\circ\text{C}$ 以上の温度の熱処理が施されると、膜厚が大きく減少すると共に比誘電率が大きく増加してしまうという問題がある。例えば、 $\text{CH}_4$ 及び $\text{CF}_4$ を原料として形成され、堆積直後の比誘電率が2.2である弗素化アモルファスカーボン膜に対して $300^\circ\text{C}$ の温度下で1時間の熱処理を施した場合に、膜厚が約35%も減少して堆積直後の膜厚の65%程度にまで収縮すると共に、比誘電率も2.8程度にまで増加してしまう。

【0019】尚、前記の各問題点は、下層の金属配線層と上層の金属配線層との間に形成される層間絶縁膜に限られず、一の金属配線層を形成する金属配線同士の間にも形成される層間絶縁膜においても生じる。

【0020】前記に鑑み、本発明は、有機SOG膜よりなる層間絶縁膜の製膜性、コスト性及び加工性を向上させることを第1の目的とし、有機高分子膜よりなる層間絶縁膜の耐熱性を向上させることを第2の目的とする。

【0021】

【課題を解決するための手段】前記第1の目的を達成するため、本発明に係る第1の層間絶縁膜の形成方法は、一般式： $\text{R}^1_x\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-x}$ （但し、 $\text{R}^1$ はフェニル基又はビニル基であり、 $\text{R}^2$ はアルキル基であり、 $x$ は1～3の整数である。）又は一般式： $\text{R}^1_x\text{SiH}_{4-x}$ （但し、 $\text{R}^1$ はフェニル基又はビニル基であり、 $x$ は1～3の整数である。）で表わされる有機シリコン化合物を主成分とする原料を、プラズマ重合反応させるか又は酸化剤と反応させることによって、有機含有シリコン酸化膜よりなる層間絶縁膜を形成する。

【0022】第1の層間絶縁膜の形成方法によると、一

般式： $\text{R}^1_x\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-x}$ （但し、 $\text{R}^1$ はフェニル基又はビニル基であり、 $\text{R}^2$ はアルキル基であり、 $x$ は1～3の整数である。）又は一般式： $\text{R}^1_x\text{SiH}_{4-x}$

（但し、 $\text{R}^1$ はフェニル基又はビニル基であり、 $x$ は1～3の整数である。）で表わされる有機シリコン化合物を主成分とするため、従来の有機SOG膜に比べて、層間絶縁膜中に含まれる $\text{Si-CH}_3$ の割合が大きく低減しており、該層間絶縁膜を酸素プラズマに晒しても、 $\text{Si-OH}$ は僅かしか生成されない。また、第1の層間絶縁膜の形成方法は、有機シリコン化合物を主成分とする原料をプラズマ重合反応させるか又は酸化剤と反応させることによって有機含有シリコン酸化膜を形成するため、有機SOGの薬液を塗布する工程及び硬化する工程を行なう必要がない。

【0023】第1の層間絶縁膜の形成方法において、一般式： $\text{R}^1_x\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-x}$ で表わされる有機シリコン化合物は、フェニルトリメトキシシラン又はジフェニルジメトキシシランであり、一般式： $\text{R}^1_x\text{SiH}_{4-x}$ で表わされる有機シリコン化合物は、フェニルシラン又はジフェニルシランであることが好ましい。

【0024】また、第1の層間絶縁膜の形成方法において、一般式： $\text{R}^1_x\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-x}$ で表わされる有機シリコン化合物は、ビニルトリメトキシシラン又はジビニルジメトキシシランであり、一般式： $\text{R}^1_x\text{SiH}_{4-x}$ で表わされる有機シリコン化合物は、ビニルシラン又はジビニルシランであることが好ましい。

【0025】前記第2の目的を達成するため、本発明に係る第2の層間絶縁膜の形成方法は、分子中に炭素原子同士の二重結合を2つ以上有する弗化炭素化合物を主成分とする原料をプラズマ重合反応させることによって、弗素化アモルファスカーボン膜よりなる層間絶縁膜を形成する。

【0026】第2の層間絶縁膜の形成方法によると、弗化炭素化合物は分子中に炭素原子同士の二重結合を2つ以上有しているため、該弗化炭素化合物がプラズマにより分解されると、未結合手を3本以上有するラジカルが生成されやすい。このようなラジカルは3次元的な重合反応を促進するため、耐熱性に優れた弗素化アモルファスカーボン膜となる。

【0027】第2の層間絶縁膜の形成方法において、弗化炭素化合物は、炭素原子及び弗素原子のみからなることが好ましい。

【0028】この場合、弗化炭素化合物は、ヘキサフルオロ-1,3-ブタジエンであることがより好ましい。

【0029】前記第2の目的を達成するため、本発明に係る第3の層間絶縁膜の形成方法は、分子中に炭素原子同士の三重結合を有する弗化炭素化合物を主成分とする原料をプラズマ重合反応させることによって、弗素化アモルファスカーボン膜よりなる層間絶縁膜を形成する。

【0030】第3の層間絶縁膜の形成方法によると、弗

化炭素化合物は分子中に炭素原子同士の三重結合を有しているため、該弗化炭素化合物がプラズマにより分解されると、未結合手を3本以上有するラジカルが生成されやすい。このようなラジカルは3次元的な重合反応を促進するため、耐熱性に優れた弗素化アモルファスカーボン膜となる。

【0031】第3の層間絶縁膜の形成方法において、弗化炭素化合物は、炭素原子及び弗素原子のみからなることが好ましい。

【0032】この場合、弗化炭素化合物は、ヘキサフルオロ-2-ブチンであることがより好ましい。

【0033】前記第2の目的を達成するため、本発明に係る第4の層間絶縁膜の形成方法は、分子中に多環構造を有する弗化炭素化合物を主成分とする原料をプラズマ重合反応させることによって、弗素化アモルファスカーボン膜よりなる層間絶縁膜を形成する。

【0034】第4の層間絶縁膜の形成方法によると、弗化炭素化合物は分子中に多環構造を有しているため、該弗化炭素化合物がプラズマにより分解されると、未結合手を3本以上有するラジカルが生成されやすい。このようなラジカルは3次元的な重合反応を促進するため、耐熱性に優れた弗素化アモルファスカーボン膜となる。

【0035】第4の層間絶縁膜の形成方法において、弗化炭素化合物は、炭素原子及び弗素原子のみからなることが好ましい。

【0036】第4の層間絶縁膜の形成方法において、弗化炭素化合物は、分子中に縮合多環構造を有することが好ましい。

【0037】この場合、弗化炭素化合物は、パーフルオロデカリン又はパーフルオロフロレンであることがより好ましい。

【0038】本発明に係る第5の層間絶縁膜の形成方法は、一般式： $R^1_x Si(OR^2)_{4-x}$ （但し、 $R^1$ はフェニル基又はベンジル基であり、 $R^2$ はアルキル基であり、 $x$ は1～3の整数である。）で表わされる化合物又はシロキサン誘導体よりなる有機シリコン化合物と、弗化炭素化合物との混合ガスを主成分とする原料を、プラズマ重合反応させるか又は酸化剤と反応させることによって、弗化炭素含有シリコン酸化膜よりなる層間絶縁膜を形成する。

【0039】第5の層間絶縁膜の形成方法によると、有機シリコン化合物と弗化炭素化合物との混合ガスを主成分とする原料をプラズマ重合反応させるか又は酸化剤と反応させることによって弗化炭素含有シリコン酸化膜を形成するため、つまり、層間絶縁膜は、有機シリコン化合物及び弗化炭素化合物を含んでいるため、比誘電率が極めて低い。また、第1の層間絶縁膜の形成方法と同様、有機SOG膜を形成する場合に必要であった、有機SOGの薬液を塗布する工程及び硬化する工程を行なう必要がない。

【0040】本発明に係る第6の層間絶縁膜の形成方法は、有機シリコン化合物と、分子中に炭素原子同士の二重結合を2つ以上有する弗化炭素化合物との混合ガスを主成分とする原料を、プラズマ重合反応させるか又は酸化剤と反応させることによって、弗化炭素含有シリコン酸化膜よりなる層間絶縁膜を形成する。

【0041】第6の層間絶縁膜の形成方法によると、有機シリコン化合物と弗化炭素化合物との混合ガスを主成分とする原料をプラズマ重合反応させるか又は酸化剤と反応させることによって弗化炭素含有シリコン酸化膜を形成するため、つまり有機シリコン化合物及び弗化炭素化合物を含んでいるため、比誘電率が極めて低い。また、第2の層間絶縁膜の形成方法と同様、弗化炭素化合物は分子中に炭素原子同士の二重結合を2つ以上有しているため、該弗化炭素化合物がプラズマにより分解されると、未結合手を3本以上有するラジカルが生成されやすい。このようなラジカルは3次元的な重合反応を促進するため、耐熱性に優れた弗素化アモルファスカーボン膜となる。

【0042】本発明に係る第7の層間絶縁膜の形成方法は、有機シリコン化合物と、分子中に炭素原子同士の三重結合を有する弗化炭素化合物との混合ガスを主成分とする原料を、プラズマ重合反応させるか又は酸化剤と反応させることによって、弗化炭素含有シリコン酸化膜よりなる層間絶縁膜を形成する。

【0043】第7の層間絶縁膜の形成方法によると、有機シリコン化合物と弗化炭素化合物との混合ガスを主成分とする原料をプラズマ重合反応させるか又は酸化剤と反応させることによって弗化炭素含有シリコン酸化膜を形成するため、つまり有機シリコン化合物及び弗化炭素化合物を含んでいるため、比誘電率が極めて低い。また、第3の層間絶縁膜の形成方法と同様、弗化炭素化合物は分子中に炭素原子同士の三重結合を有しているため、該弗化炭素化合物がプラズマにより分解されると、未結合手を3本以上有するラジカルが生成されやすい。このようなラジカルは3次元的な重合反応を促進するため、耐熱性に優れた弗素化アモルファスカーボン膜となる。

【0044】本発明に係る第8の層間絶縁膜の形成方法は、有機シリコン化合物と、多環構造を有する化合物よりなる弗化炭素化合物との混合ガスを主成分とする原料を、プラズマ重合反応させるか又は酸化剤と反応させることによって、弗化炭素含有シリコン酸化膜よりなる層間絶縁膜を形成する。

【0045】第8の層間絶縁膜の形成方法によると、有機シリコン化合物と弗化炭素化合物との混合ガスを主成分とする原料をプラズマ重合反応させるか又は酸化剤と反応させることによって弗化炭素含有シリコン酸化膜を形成するため、つまり有機シリコン化合物及び弗化炭素化合物を含んでいるため、比誘電率が極めて低い。ま



た、第4の層間絶縁膜の形成方法と同様、弗化炭素化合物は分子中に多環構造を有しているため、該弗化炭素化合物がプラズマにより分解されると、未結合手を3本以上有するラジカルが生成されやすい。このようなラジカルは3次元的な重合反応を促進するため、耐熱性に優れた弗素化アモルファスカーボン膜となる。

【0046】第6～第8の層間絶縁膜の形成方法において、有機シリコン化合物は、一般式： $R^1_x Si(O R^2)_4-x$ （但し、 $R^1$ はフェニル基又はビニル基であり、 $R^2$ はアルキル基であり、 $x$ は1～3の整数である。）で表わされる化合物又はシロキサン誘導体よりなることが好ましい。

【0047】

【発明の実施の形態】以下、本発明の各実施形態に係る層間絶縁膜の形成方法について説明するが、その前提として、各実施形態に係る層間絶縁膜の形成方法に用いられるCVD装置について図1を参照しながら説明する。

【0048】図1は平行平板型のプラズマCVD装置の概略構成を示している。図1に示すように、内部が気密に保持される反応室11の内部には、シリコンよりなる半導体基板12が設置されると共に下部電極となる試料台13が設けられており、該試料台13は切替スイッチ14を介して第1の高周波電源15又は接地に接続される。尚、試料台13の内部には、図示を省略したヒーターが設けられており、試料台13に設置される半導体基板12はヒーターによって所定の温度に加熱される。反応室11の内部における試料台13と対向する位置には上部電極となるシャワーヘッド16が設けられており、該シャワーヘッド16には13.56MHzの高周波電力を供給する第2の高周波電源17が接続されている。

【0049】反応室11には、反応室11内に原料ガスを導入するための第1のガス供給ライン21、第2のガス供給ライン22及び第3のガス供給ライン23とが設けられている。第1のガス供給ライン21には、液体よりなる原料を貯蔵する第1の貯蔵容器24が設けられ、図示しないマスフローコントローラを介して流量が制御されたキャリアガスが第1の貯蔵容器24に供給されると、第1の貯蔵容器24から反応室11内にバブリングされた原料ガスが導入される。第2のガス供給ライン22には、液体よりなる原料を貯蔵する第2の貯蔵容器25が設けられ、図示しないマスフローコントローラを介して流量が制御されたキャリアガスが第2の貯蔵容器25に供給されると、第2の貯蔵容器25から反応室11内にバブリングされた原料ガスが導入される。また、反応室11には真空ポンプ26が接続されており、該真空ポンプ26の駆動により反応室11内のガスを排気して反応室11の内部を真空状態にすることができる。

【0050】以下、本発明の各実施形態に係る層間絶縁膜の形成方法が適用される第1の半導体装置の製造方法について、図2(a)～図2(d)を参照しながら説明

する。

【0051】まず、図2(a)に示すように、半導体基板100の上に、例えばアルミニウムよりなる第1の金属配線101を形成した後、前記のプラズマCVD装置を用いて、図2(b)に示すように、第1の金属配線101を含む半導体基板100の上に全面に亘って層間絶縁膜102を堆積する。尚、層間絶縁膜102の形成方法については後述する。

【0052】次に、図2(c)に示すように、層間絶縁膜102に対して平坦化処理を施す。その後、図2(d)に示すように、層間絶縁膜102にコンタクト103を形成した後、層間絶縁膜102の上に例えばアルミニウムよりなる第2の金属配線104を形成する。

【0053】以下、本発明の各実施形態に係る層間絶縁膜の形成方法が適用される第2の半導体装置の製造方法について、図3(a)～図3(d)を参照しながら説明する。

【0054】まず、図3(a)に示すように、半導体基板200の上に、第1層の窒化シリコン膜201、第1層の層間絶縁膜202、第2層の窒化シリコン膜203及び第2層の層間絶縁膜204を順次堆積する。尚、第1層の層間絶縁膜202及び第2層の層間絶縁膜204の形成方法については後述する。

【0055】次に、図3(b)に示すように、第2層の窒化シリコン膜203及び第2層の層間絶縁膜204をフォトリソグラフィによりパターンニングして配線パターン形成用開口部205を形成した後、第1層の窒化シリコン膜201及び第1層の層間絶縁膜202をフォトリソグラフィによりパターンニングしてコンタクト用開口部206を形成する。この場合、第2層の窒化シリコン膜203は第2層の層間絶縁膜204に対するエッチングのエッチングストッパーの役割を果たし、第1層の窒化シリコン膜201は第1層の層間絶縁膜202に対するエッチングのエッチングストッパーの役割を果たす。

【0056】次に、図3(c)に示すように、スパッタ法又はCVD法により、半導体基板200の上に全面に亘って例えば銅よりなる金属膜207を堆積した後、該金属膜207を熱処理によりリフローさせて該金属膜207を配線パターン形成用開口部205及びコンタクト用開口部206に埋め込む。

【0057】次に、金属膜207に対してCMPを行なって、図3(d)に示すように、金属膜207よりなる金属配線208及びコンタクト209を形成すると、デュアルダマシン構造を有する埋め込み配線を形成することができる。

【0058】（第1の実施形態）第1の実施形態に係る層間絶縁膜は、一般式： $R^1_x Si(O R^2)_4-x$ （但し、 $R^1$ はフェニル基又はビニル基であり、 $R^2$ はアルキル基であり、 $x$ は1～3の整数である。）で表わされる有機シリコン化合物であるフェニルトリメトキシシラ



ン ( $\text{Ph-Si}-(\text{OCH}_3)_3$ ) を主成分とする原料をプラズマ重合反応させることにより形成されるプラズマ重合膜である。

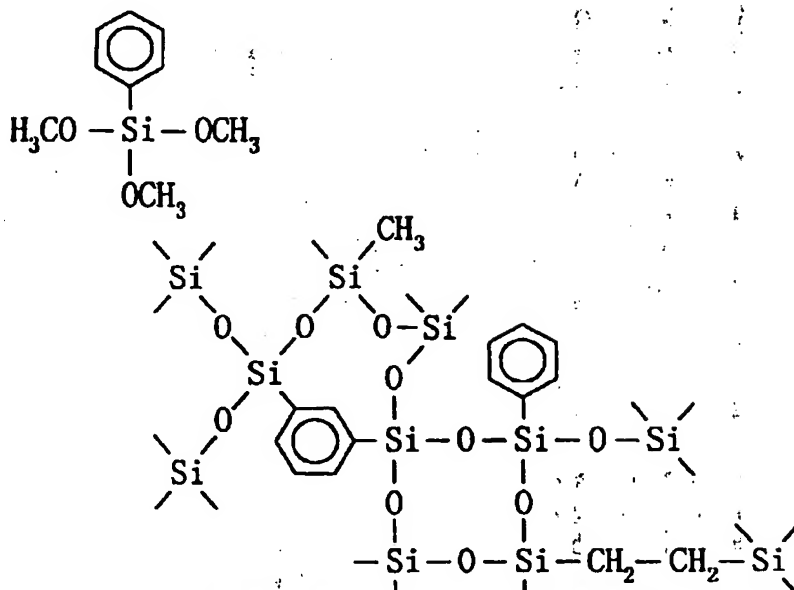
【0059】以下、第1の実施形態に係る層間絶縁膜の形成方法について説明する。

【0060】まず、例えば400℃に加熱され且つ切替スイッチ14により接地された試料台13の上に半導体基板12を載置した後、反応室11の内部を真空ポンプ26により真空引きする。

【0061】次に、第1の貯蔵容器24に【化1】に示されるフェニルトリメトキシシランを貯蔵すると共に、第1の貯蔵容器24に、例えばアルゴンよりなるキャリアガスを480cc/minの流量で供給して、バブリングされたフェニルトリメトキシシランを反応室11の内部に導入する。

【0062】

【化1】



【0065】第1の実施形態に係る層間絶縁膜は、プラズマCVD法により形成されるため、有機SOG薬液の塗布工程及び有機SOG膜の熱硬化工程を複数回づつ行なう必要がないので、製膜性が向上すると共にコストの低減を図ることができる。

【0066】また、第1の実施形態に係る層間絶縁膜は、従来の有機SOG膜に比べて、膜中に含まれるSiCH<sub>3</sub>の量が大きく低減しているため、層間絶縁膜を酸素プラズマによりエッチングをしても、SiOHは僅かしか生成されない。このため、コンタクトホールに金属材料を埋め込む工程において、SiOHが脱水縮合反応を起こしてH<sub>2</sub>Oを生成し、コンタクトにおける導通不良を発生させるという現象が生じない。

【0067】図4は、第1の実施形態に係る層間絶縁膜及び従来の有機SOG膜に対して、フーリエ変換赤外分光分析(以下、FT-IRと示す。)を行なったときの

【0063】次に、反応室11内の圧力を約1.0 Torrに調整した後、上部電極となるシャワーヘッド16に第2の高周波電源17から周波数が13.56MHzである250Wの高周波電力を印加する。このようにすると、フェニルトリメトキシシランガスが部分的に分解して、分解生成物としてモノマー、イオン及びラジカルが生成されると共に、生成されたモノマー、イオン及びラジカルが重合反応して、半導体基板12の上にプラズマ重合膜よりなる層間絶縁膜が形成される。このプラズマ重合膜の構造を【化2】に模式的に示す。

【0064】

【化2】

分析結果を示している。従来の有機SOG膜においては、波数:1300 (cm<sup>-1</sup>)の近傍において吸光度のピークが現われているのに対して、第1の実施形態に係る層間絶縁膜においては、波数:1300 (cm<sup>-1</sup>)の近傍において吸光度のピークが有機SOG膜に比べて小さい。従って、第1の実施形態に係る層間絶縁膜は有機SOG膜に比べて、SiCH<sub>3</sub>の含有量が少ないことが分かる。

【0068】図5は、熱処理を施していない層間絶縁膜、及び窒素雰囲気中における450℃及び500℃の温度下でそれぞれ熱処理を施した層間絶縁膜に対してFT-IRを行なったときの分析結果を示している。図5に示すように、熱処理を施していない層間絶縁膜と、450℃及び500℃の温度下で熱処理を施した層間絶縁膜との間でFT-IRスペクトルに変化が見られなかったため、第1の実施形態に係る層間絶縁膜は、LSIの

プロセスに耐える十分な耐熱性を有していることが分かる。

【0069】また、第1の実施形態に係る層間絶縁膜の比誘電率は約3.0であった。また、該層間絶縁膜を2週間室温で放置した後に比誘電率を測定したところ約3.1であって、第1の実施形態に係る層間絶縁膜は経時変化の少ない安定した膜質であった。

【0070】さらに、リーク電流密度についても、5MV/cmで約 $4.5 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>と良好な結果が得られた。

【0071】尚、反応室11内の圧力は、約1.0 Torrに設定したが、これに限定されるものではなく、100mTorr~20Torrの範囲内で適宜選択できるが、0.5~5.0 Torrの範囲内が好ましい。

【0072】また、半導体基板12の加熱温度は、400℃であったが、これに限られず、25℃~500℃の範囲内で適宜選択可能である。もっとも、半導体基板12を400℃を越える温度に加熱すると、該半導体基板12に形成されている金属配線を構成するアルミニウムの耐熱温度を超えてしまうので、加熱温度は400℃以下が好ましい。また、半導体基板12の温度が200℃未満であると、層間絶縁膜を形成する際に不要な成分が膜中に取り込まれてしまう恐れがあるので、加熱温度は200℃以上が好ましい。

【0073】また、上部電極であるシャワーヘッド16に印加する高周波電力としては、100~1000Wの範囲内で適宜選択できるが、250~500Wの範囲内が好ましい。

【0074】また、前記の一般式： $R^1_x Si(OR^2)_{4-x}$ において、 $R^1$ がフェニル基である化合物としては、フェニルトリメトキシシランのほかに、ジフェニルジメトキシシラン( $Ph_2-Si-(OCH_3)_2$ )等を挙げることができ、 $R^1$ がビニル基である化合物としては、ビニルトリメトキシシラン( $CH_2=CH-Si-(OCH_3)_3$ )及びジビニルジメトキシシラン( $(CH_2=CH)_2-Si-(OCH_3)_2$ )等を挙げることができる。

【0075】さらに、第1の実施形態においては、一般式： $R^1_x Si(OR^2)_{4-x}$ で表わされる有機シリコン化合物を主成分とする原料をプラズマ重合反応させてプラズマ重合膜よりなる層間絶縁膜を形成したが、これに代えて、一般式： $R^1_x SiH_{4-x}$ （但し、 $R^1$ はフェニル基又はビニル基であり、 $x$ は1~3の整数である。）で表わされる有機シリコン化合物を主成分とする原料をプラズマ重合反応させてプラズマ重合膜よりなる層間絶縁膜を形成してもよいし、前記の一般式： $R^1_x Si(OR^2)_{4-x}$ 又は一般式： $R^1_x SiH_{4-x}$ で表わされる有機シリコン化合物を主成分とする原料を、例えば $O_2$ や $H_2O$ 等よりなる酸化剤と反応させて層間絶縁膜を形成してもよい。この場合には、図1に示すCVD装置にお

ける第3のガス供給ライン23から $O_2$ ガスや $H_2O$ ガス等を反応室11の内部に導入する。

【0076】尚、前記の一般式： $R^1_x SiH_{4-x}$ において、 $R^1$ がフェニル基である化合物としては、フェニルシラン及びジフェニルシラン等を挙げることができ、 $R^1$ がビニル基である化合物としては、ビニルシラン及びジビニルシラン等を挙げることができる。

【0077】（第2の実施形態）第2の実施形態に係る層間絶縁膜は、分子中に炭素原子同士の二重結合を有していると共に水素原子を含む弗素化炭素化合物である1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロペンを主成分とする原料をプラズマ重合反応させることによって形成される弗素化アモルファスカーボン膜である。

【0078】以下、第2の実施形態に係る層間絶縁膜の形成方法について説明する。

【0079】まず、切替スイッチ14により接地された試料台13の上に半導体基板12を配置した後、反応室11の内部を真空ポンプ26により真空引きする。

【0080】次に、第1の貯蔵容器24に1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロペンを貯蔵すると共に、第1の貯蔵容器24に例えばアルゴンよりなるキャリアガスを50~500sccmの流量で供給して、バブリングされた1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロペンを反応室11の内部に導入する。

【0081】次に、反応室11内の圧力を100~500mTorrに調整した後、上部電極となるシャワーヘッド16に第2の高周波電源17から周波数が13.56MHzである100~500Wの高周波電力を印加する。このようにすると、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロペンガスが部分的に分解して、分解生成物としてモノマー、イオン及びラジカルが生成され、生成されたモノマー、イオン及びラジカルが重合反応して、半導体基板12上にプラズマ重合膜よりなる層間絶縁膜が形成される。

【0082】このプラズマ重合膜は、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロペンを主成分としているため、炭素原子及び弗素原子と共に水素原子を含んだ弗素化アモルファスカーボン膜となっており、膜堆積直後の比誘電率は2.5であった。

【0083】ところで、プラズマ重合膜は、原料ガスがプラズマ中で分解して生成された分解生成物であるイオンやラジカルが半導体基板12上で反応することにより形成されるため、プラズマ中に存在する分解生成物の特性がプラズマ重合膜の構造に対して大きな影響を与える。また、プラズマ重合膜の耐熱性は、プラズマ重合膜の構造を決定する架橋密度と密接に関連している。

【0084】従来の弗素化アモルファスカーボン膜よりなるプラズマ重合膜は、プラズマ重合膜を構成するポリマーの結合が直鎖状であって一次元性であるため、ガラス転移点が低いので、耐熱性に劣ると考えられる。

【0085】これに対して、第2の実施形態に係る層間絶縁膜は、プラズマ重合膜を構成するポリマーの結合が3次元的になり易いため、架橋密度が高くなってガラス転移点が高くなるので、耐熱性に優れている。すなわち、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロペンは分子中に炭素原子同士の二重結合を有しているため、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロペンがプラズマ中で分解して生成される分解生成物は、半導体基板12上でプラズマ重合膜を形成する際に架橋反応を生じ易い。このため、得られるプラズマ重合膜は、ガラス転移点が高くなって、耐熱性に優れている。

【0086】第2の実施形態に係る層間絶縁膜の耐熱性を評価するために、第2の実施形態に係る弗素化アモルファスカーボン膜が形成された半導体基板12を真空中における400℃の温度下で1時間保持したところ、弗素化アモルファスカーボン膜の膜厚減少は約6%程度に過ぎないと共に、比誘電率は約2.6程度であって約0.1の増加に留まった。これにより、第2の実施形態に係る弗素化アモルファスカーボン膜が耐熱性に優れていることを確認できた。

【0087】尚、第2の実施形態においては、分子中に炭素原子同士の二重結合を有していると共に水素原子を含む弗素化炭素化合物として、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロペンを代用したが、これに代えて、1H, 1H, 2H-パーフルオロヘキセン、1H, 1H, 2H-パーフルオロ-1-オクテン、トリフルオロエチレン又は3, 3, 3-トリフルオロプロパン等を用いることができる。

【0088】第2の実施形態に係る層間絶縁膜の原料としては、分子中に炭素原子同士の二重結合を有していると共に水素原子を含む弗素化炭素化合物を単独で用いてもよいし、この弗素化炭素化合物に他の成分例えばN<sub>2</sub>等が含まれていてもよい。

【0089】(第3の実施形態) 第3の実施形態に係る層間絶縁膜は、分子中に炭素原子同士の二重結合を有していると共に水素原子を含まない弗素化炭素化合物であるヘキサフルオロプロペンを主成分とする原料をプラズマ重合反応させることによって形成される弗素化アモルファスカーボン膜である。

【0090】第3の実施形態は、第2の実施形態における原料を変更したものであるから、以下においては、原料についてのみ説明する。

【0091】反応室11の内部にヘキサフルオロプロペンを導入すると、ヘキサフルオロプロペンが部分的に分解してプラズマ化され、分解生成物としてモノマー、イオン及びラジカルが生成され、生成されたモノマー、イオン及びラジカルが重合反応して、半導体基板12上にプラズマ重合膜よりなる層間絶縁膜が形成される。

【0092】第3の実施形態においては、ヘキサフルオロプロペンが水素原子を含んでいないため、炭素原子及

び弗素原子のみを含む弗素化アモルファスカーボン膜であって、堆積直後における弗素化アモルファスカーボン膜の比誘電率は2.3であった。

【0093】また、第3の実施形態においても、プラズマ重合膜を構成するポリマーの結合が3次元的になり易いため、ガラス転移点が高いので、耐熱性に優れている。

【0094】第3の実施形態に係る層間絶縁膜の耐熱性を評価するために、第3の実施形態に係る弗素化アモルファスカーボン膜が形成された半導体基板12を真空中における400℃の温度下で1時間保持したところ、弗素化アモルファスカーボン膜の膜厚減少は約5%程度に過ぎないと共に、比誘電率は約2.5程度であって約0.2の増加に留まった。これにより、第3の実施形態に係る弗素化アモルファスカーボン膜が耐熱性に優れていることを確認できた。すなわち、第3の実施形態に係る弗素化アモルファスカーボン膜は、水素原子を含まず、弗化炭素のみからなるので、第2の実施形態に係る弗素化アモルファスカーボン膜に比べて、耐熱性がより向上していると共に比誘電率が一層低くなっている。

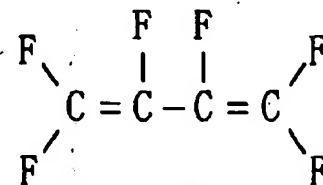
【0095】尚、第3の実施形態に係る層間絶縁膜の原料としては、分子中に炭素原子同士の二重結合を有していると共に水素原子を含まない弗素化炭素化合物を単独で用いてもよいし、この弗素化炭素化合物に他の成分例えばN<sub>2</sub>等が含まれていてもよい。

【0096】(第4の実施形態) 第4の実施形態に係る層間絶縁膜は、分子中に炭素原子同士の二重結合を2つ有していると共に水素原子を含まない弗素化炭素化合物であるヘキサフルオロ-1, 3-ブタジエンを主成分とする原料をプラズマ重合反応させることによって形成される弗素化アモルファスカーボン膜である。

【0097】第4の実施形態は、第2の実施形態における原料を変更したものであるから、以下においては、原料についてのみ説明する。

【0098】

【化3】



【0099】反応室11の内部に、【化3】に示すヘキサフルオロ-1, 3-ブタジエンを導入すると、ヘキサフルオロ-1, 3-ブタジエンが部分的に分解して、分解生成物としてモノマー、イオン及びラジカルが生成され、生成されたモノマー、イオン及びラジカルが重合反応して、半導体基板12上にプラズマ重合膜よりなる層間絶縁膜が形成される。

【0100】第4の実施形態においては、ヘキサフルオロ-1, 3-ブタジエンは、分子中に炭素原子同士の二

三結合を2つ有しているため、プラズマ中でこれら2つの二重結合が部分的に分解されると、例えば【化4】に示すような、4つの未結合手を有するラジカルが生成され、生成されたラジカルが重合反応を起こす。このため、プラズマ重合膜を形成するポリマーの結合が確実に3次元的になるため、架橋密度が第2及び第3の実施形態よりも大きくなって、ガラス転移点が一層高くなるので、耐熱性が一層向上する。

【0101】

【化4】



【0102】尚、第4の実施形態に係る層間絶縁膜の原料としては、分子中に炭素原子同士の二重結合を2つ有していると共に水素原子を含まない弗素化炭素化合物を単独で用いてもよいし、この弗素化炭素化合物に他の成分例えば $\text{N}_2$ 等が含まれていてもよい。

【0103】（第5の実施形態）第5の実施形態に係る層間絶縁膜は、分子中に炭素原子同士の三結合を有していると共に水素原子を含む弗素化炭素化合物である3, 3, 3-トリフルオロプロピンを主成分とする原料をプラズマ重合反応させることによって形成される弗素化アモルファスカーボン膜である。

【0104】第5の実施形態は、第2の実施形態における原料を変更したものであるから、以下においては、原料についてのみ説明する。

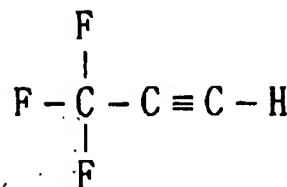
【0105】反応室11の内部に3, 3, 3-トリフルオロプロピン( $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ )を導入すると、3, 3, 3-トリフルオロプロピンが部分的に分解して、分解生成物としてモノマー、イオン及びラジカルが生成され、生成されたモノマー、イオン及びラジカルが重合反応して、半導体基板上にプラズマ重合膜よりなる層間絶縁膜が形成される。

【0106】第5の実施形態においては、3, 3, 3-トリフルオロプロピンが水素原子を含んでいるため、炭素原子及び弗素原子と共に水素原子を含む弗素化アモルファスカーボン膜であって、堆積直後における弗素化アモルファスカーボン膜の比誘電率は2.5であった。

【0107】第5の実施形態においては、3, 3, 3-トリフルオロプロピンは、【化5】に示すように、炭素原子同士の三結合を有しているため、プラズマ中でこの三結合が部分的に分解されると、例えば【化6】に示すような、4つの未結合手を有するラジカルが生成され、生成されたラジカルが重合反応を起こす。このため、プラズマ重合膜を形成するポリマーの結合が確実に3次元的になるため、架橋密度が第2及び第3の実施形態よりも大きくなって、ガラス転移点が一層高くなるので、耐熱性が一層向上する。

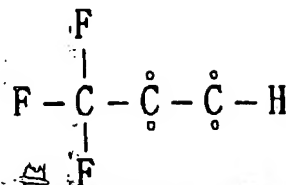
【0108】

【化5】



【0109】

【化6】



【0110】第5の実施形態に係る層間絶縁膜の耐熱性を評価するために、第5の実施形態に係る弗素化アモルファスカーボン膜が形成された半導体基板を真空中における400℃の温度下で1時間保持したところ、弗素化アモルファスカーボン膜の膜厚減少は約5%程度に過ぎないと共に、比誘電率は約2.6程度であって約0.1の増加に留まった。これにより、第5の実施形態に係る弗素化アモルファスカーボン膜が耐熱性に優れていることを確認できた。

【0111】尚、第5の実施形態においては、分子中に炭素原子同士の三結合を有していると共に水素原子を含む弗素化炭素化合物として、3, 3, 3-トリフルオロプロピンを用いたが、これに代えて、パーフルオロ(1-ブチル)アセチレン( $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CF}_3)_2$ )を用いてもよい。

【0112】また、第5の実施形態に係る層間絶縁膜の原料としては、分子中に炭素原子同士の三結合を有していると共に水素原子を含む弗素化炭素化合物を単独で用いてもよいし、この弗素化炭素化合物に他の成分例えば $\text{N}_2$ 等が含まれていてもよい。

【0113】（第6の実施形態）第6の実施形態に係る層間絶縁膜は、分子中に炭素原子同士の三結合を有していると共に水素原子を含まない弗素化炭素化合物であるヘキサフルオロ-2-ブチンを主成分とする原料をプラズマ重合反応させることによって形成される弗素化アモルファスカーボン膜である。

【0114】第6の実施形態は、第2の実施形態における原料を変更したものであるから、以下においては、原料についてのみ説明する。

【0115】反応室11の内部にヘキサフルオロ-2-ブチン( $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ )を導入すると、ヘキサフルオロ-2-ブチンが部分的に分解して、分解生成物としてモノマー、イオン及びラジカルが生成され、生成されたモノマー、イオン及びラジカルが重合反応して、半導体基板12上にプラズマ重合膜よりなる層間絶縁膜が形成される。

【0116】第6の実施形態においては、ヘキサフルオロ-2-ブテンが水素原子を含んでいないため、炭素原子及び弗素原子のみを含む弗素化アモルファスカーボン膜であって、堆積直後における弗素化アモルファスカーボン膜の比誘電率は2.3であった。

【0117】第6の実施形態においては、ヘキサフルオロ-2-ブテンは、前記の【化5】に示した3,3,3-トリフルオロプロピンと同様に、炭素原子同士の三重結合を有しているため、プラズマ中でこの三重結合が部分的に分解されると、3,3,3-トリフルオロプロピンの場合と同様に、4つの未結合手を有するラジカルが生成され、生成されたラジカルが重合反応を起こす。このため、プラズマ重合膜を構成するポリマーの結合が確実に3次元的になるため、架橋密度が第2及び第3の実施形態よりも大きくなって、ガラス転移点が一層高くなるので、耐熱性が一層向上する。

【0118】第6の実施形態に係る層間絶縁膜の耐熱性を評価するために、第6の実施形態に係る弗素化アモルファスカーボン膜が形成された半導体基板12を真空中における400℃の温度下で1時間保持したところ、弗素化アモルファスカーボン膜の膜厚減少は約5%程度に過ぎないと共に、比誘電率は約2.4程度であって約0.1の増加に留まった。これにより、第6の実施形態に係る弗素化アモルファスカーボン膜が耐熱性に優れていることを確認できた。

【0119】尚、第6の実施形態においては、分子中に炭素原子同士の三重結合を有していると共に水素原子を含まない弗素化炭素化合物を単独で用いてもよいし、この弗素化炭素化合物に他の成分例えばN<sub>2</sub>等が含まれていてもよい。

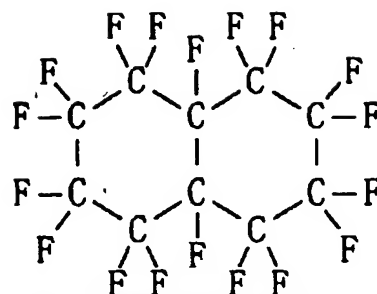
【0120】（第7の実施形態）第7の実施形態に係る層間絶縁膜は、分子中に炭素原子同士の多環構造（縮合環構造）を有していると共に水素原子を含まない弗素化炭素化合物であるパーフルオロデカリンを主成分とする原料をプラズマ重合反応させることによって形成される弗素化アモルファスカーボン膜である。

【0121】第7の実施形態は、第2の実施形態における原料を変更したものであるから、以下においては、原料についてのみ説明する。

【0122】反応室11の内部に、【化7】に示すパーフルオロデカリンを導入すると、パーフルオロデカリンが部分的に分解して、分解生成物としてモノマー、イオン及びラジカルが生成され、生成されたモノマー、イオン及びラジカルが重合反応して、半導体基板12上にプラズマ重合膜よりなる層間絶縁膜が形成される。

【0123】

【化7】

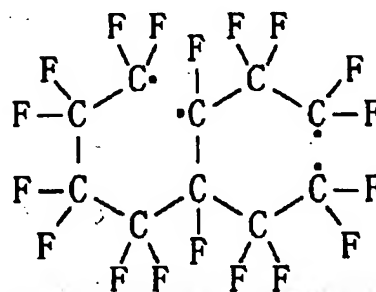


【0124】第7の実施形態においては、パーフルオロデカリンが水素原子を含んでいないため、炭素原子及び弗素原子のみを含む弗素化アモルファスカーボン膜であって、堆積直後における弗素化アモルファスカーボン膜の比誘電率は2.3であった。

【0125】第7の実施形態においては、パーフルオロデカリンは、【化7】に示すように、炭素原子同士の多環構造（縮合環構造）を有しているため、プラズマ中で多環構造が部分的に分解されると、例えば【化8】に示すような、4つの未結合手を有するラジカルが生成され、生成されたラジカルが重合反応を起こす。このため、プラズマ重合膜を構成するポリマーの結合が確実に3次元的になるため、架橋密度が第2及び第3の実施形態よりも大きくなって、ガラス転移点が一層高くなるので、耐熱性が一層向上する。

【0126】

【化8】



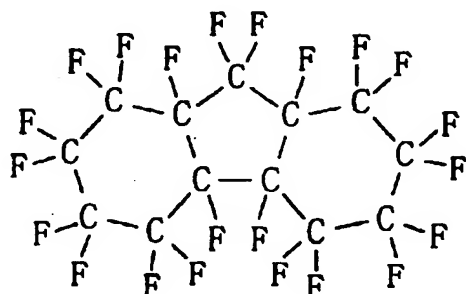
【0127】第7の実施形態に係る層間絶縁膜の耐熱性を評価するために、第7の実施形態に係る弗素化アモルファスカーボン膜が形成された半導体基板12を真空中における400℃の温度下で1時間保持したところ、弗素化アモルファスカーボン膜の膜厚減少は約5%程度に過ぎないと共に、比誘電率は約2.4程度であって約0.1の増加に留まった。これにより、第7の実施形態に係る弗素化アモルファスカーボン膜が耐熱性に優れていることを確認できた。

【0128】尚、第7の実施形態においては、分子中に炭素原子同士の多環構造を有していると共に水素原子を含まない弗素化炭素化合物として、パーフルオロデカリンを用いたが、これに代えて、【化9】に示すパーフルオロフロレン、【化10】に示すパーフルオロ-1-メチルデカリン及び【化11】に示すPerfluoro(tetradecahydrophenanthrene)等の縮合環構造を有する弗素化炭素化合物を用いてもよいし、【化12】に示すパーフル

オロビフェニール等の通常の多環構造を有する弗炭化炭素化合物を用いてもよい。

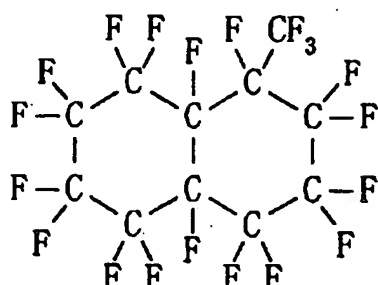
【0129】

【化9】



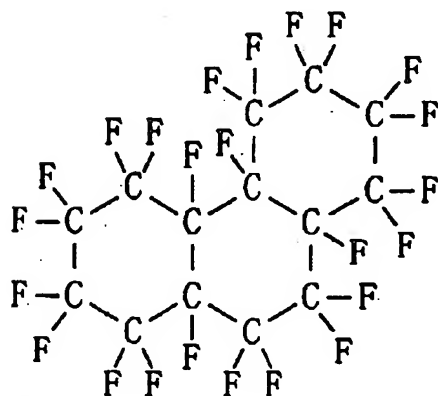
【0130】

【化10】



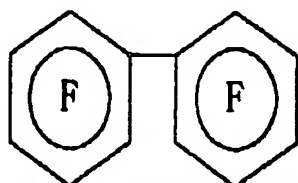
【0131】

【化11】



【0132】

【化12】



【0133】（第8の実施形態）第8の実施形態に係る層間絶縁膜は、一般式： $R^1-Si(OR^2)_{4-x}$ （但

し、 $R^1$  はフェニル基又はビニル基であり、 $R^2$  はアルキル基であり、 $x$  は1～3の整数である。）で表わされる有機シリコン化合物であるフェニルトリメトキシシランと、弗炭炭素化合物であるF-C結合を有するベンゼン誘導体との混合ガスを主成分とする原料をプラズマ重合反応させることによって形成される弗炭炭素含有シリコン酸化膜である。

【0134】以下、第8の実施形態に係る層間絶縁膜の形成方法について説明する。

【0135】まず、例えば400℃に加熱され且つ切替スイッチ14により接地された試料台13の上に半導体基板12を配置した後、反応室11の内部を真空ポンプ26により真空引きする。

【0136】次に、【化1】に示されるフェニルトリメトキシシランを貯蔵している第1の貯蔵容器24に例えばアルゴンよりなるキャリアガスを200cc/minの流量で供給して、バブリングされたフェニルトリメトキシシランを反応室11の内部に導入すると共に、F-C結合を有するベンゼン誘導体であって【化13】に示すジフロロベンゼンを貯蔵している第2の貯蔵容器25に例えばアルゴンよりなるキャリアガスを200cc/minの流量で供給して、バブリングされたジフロロベンゼンを反応室11の内部に導入する。

【0137】

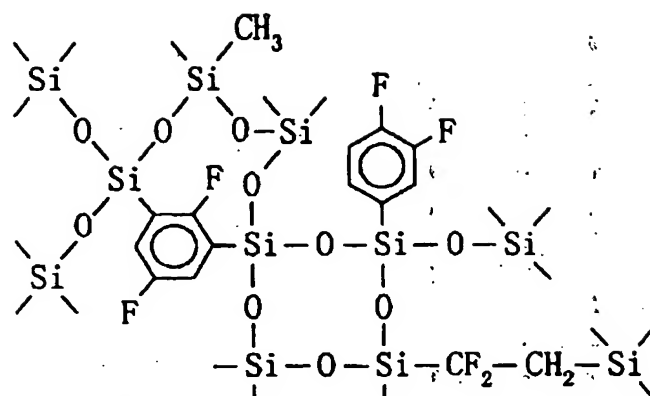
【化13】



【0138】次に、反応室11内の圧力を約1.0 Torrに調整した後、上部電極となるシャワーヘッド16に第2の高周波電源17から周波数が13.56MHzである600Wの高周波電力を印加する。このようにすると、フェニルトリメトキシシランガス及びジフロロベンゼンが部分的に分解して、分解生成物としてモノマー、イオン及びラジカルが生成されると共に、生成されたモノマー、イオン及びラジカルが重合反応して、半導体基板12の上にプラズマ重合膜よりなる層間絶縁膜が形成される。このプラズマ重合膜の構造を【化14】に模式的に示す。

【0139】

【化14】



【0140】第8の実施形態に係る層間絶縁膜は、プラズマCVD法により形成されるため、有機SOG薬液の塗布工程及び有機SOG膜の熱硬化工程を複数回づつ行なう必要がないので、製膜性が向上すると共にコストの低減を図ることができる。

【0141】また、第8の実施形態に係るプラズマ重合膜の比誘電率は約2.5であって低い誘電率を示す。また、2週間室温で放置した後の比誘電率は約2.7であって、経時変化の少ない安定した膜質である。従って、第8の実施形態によると、製膜性の向上を図りつつ比誘電率の低減を実現することができる。

【0142】さらに、リーク電流密度についても、5M V/cmで約 $4.5 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>と良好な結果が得られた。

【0143】尚、反応室11内の圧力は、約1.0 Torrに設定したが、これに限定されるものではなく、100mTorr～20Torrの範囲内で適宜選択できるが、0.5～5.0 Torrの範囲内が好ましい。

【0144】また、上部電極であるシャワーヘッド16に印加する高周波電力としては、100～1000Wの範囲内で適宜選択できるが、250～500Wの範囲内が好ましい。

【0145】また、半導体基板12の加熱温度は、第1の実施形態と同様、25℃～500℃の範囲内で適宜選択可能であるが、200～400℃が好ましい。

【0146】また、前記の一般式： $R^1_x Si(OR^2)_{4-x}$ において、 $R^1$ がフェニル基である化合物としては、フェニルトリメトキシシランのほかに、ジフェニルジメトキシシラン等を挙げることができ、 $R^1$ がビニル基である化合物としては、ビニルトリメトキシシラン及びジビニルジメトキシシラン等を挙げることができる。

【0147】また、弗化炭素化合物であるF-C結合を有するベンゼン誘導体としては、ジフロロベンゼンに代えて、フロロベンゼン及びヘキサフロロベンゼン等の弗

化ベンゼンを用いることができる。

【0148】(第9の実施形態)第9の実施形態に係る層間絶縁膜は、一般式： $R^1_x Si(OR^2)_{4-x}$  (但し、 $R^1$ はフェニル基又はビニル基であり、 $R^2$ はアルキル基であり、 $x$ は1～3の整数である。)で表わされる有機シリコン化合物であるフェニルトリメトキシシランと、弗化炭素化合物である $C_2F_6$ との混合ガスを主成分とする原料をプラズマ重合反応させることによって形成される弗化炭素含有シリコン酸化膜である。

【0149】以下、第9の実施形態に係る層間絶縁膜の形成方法について説明する。

【0150】まず、例えば400℃に加熱され且つ切替スイッチ14により接地された試料台13の上に半導体基板12を配置した後、反応室11の内部を真空ポンプ26により真空引きする。

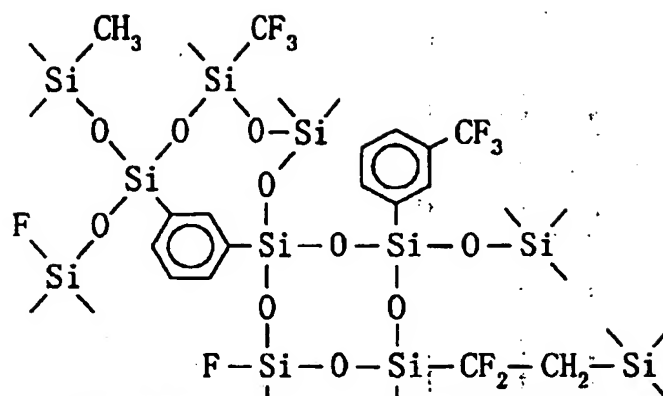
【0151】次に、フェニルトリメトキシシランを貯蔵している第1の貯蔵容器24に例えばアルゴンよりなるキャリアガスを200cc/minの流量で供給して、バブリングされたフェニルトリメトキシシランを反応室11の内部に導入すると共に、 $C_2F_6$ ガスを第3のガス供給ライン23から反応室11内に導入する。

【0152】次に、反応室11内の圧力を約1.0 Torrに調整した後、上部電極となるシャワーヘッド16に第2の高周波電源17から周波数が13.56MHzである700Wの高周波電力を印加する。このようにすると、フェニルトリメトキシシランガス及び $C_2F_6$ が部分的に分解して、分解生成物としてモノマー、イオン及びラジカルが生成されると共に、生成されたモノマー、イオン及びラジカルが重合反応して、半導体基板12の上にプラズマ重合膜よりなる層間絶縁膜が形成される。このプラズマ重合膜の構造を【化15】に模式的に示す。

【0153】

【化15】





【0154】第9の実施形態に係る層間絶縁膜は、プラズマCVD法により形成されるため、有機SOG薬液の塗布工程及び有機SOG膜の熱硬化工程を複数回づつ行なう必要がないので、製膜性が向上すると共にコストの低減を図ることができる。

【0155】また、第9の実施形態に係るプラズマ重合膜の比誘電率は約2.9であって低い誘電率を示す。また、2週間室温で放置した後の比誘電率は約3.0であって、経時変化の少ない安定した膜質である。従って、第9の実施形態によると、製膜性の向上を図りつつ比誘電率の低減を実現することができる。

【0156】さらに、リーク電流密度についても、5 MV/cmで約 $5.5 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>と良好な結果が得られた。

【0157】尚、反応室11内の圧力は、約1.0 Torrに設定したが、これに限定されるものではなく、1.00 Torr～2.0 Torrの範囲内で適宜選択できるが、0.5～5.0 Torrの範囲内が好ましい。

【0158】また、上部電極であるシャワーヘッド16に印加する高周波電力としては、100～2000 Wの範囲内で適宜選択できるが、300～750 Wの範囲内が好ましい。

【0159】また、半導体基板12の加熱温度は、第1の実施形態と同様、25℃～500℃の範囲内で適宜選択可能であるが、200～400℃が好ましい。

【0160】また、前記の一般式： $R^1_x Si(OR^2)_{4-x}$ において、 $R^1$ がフェニル基である化合物としては、フェニルトリメトキシシランのほかに、ジフェニルジメトキシシラン等を挙げることができ、 $R^1$ がビニル基である化合物としては、ビニルトリメトキシシラン及びジビニルジメトキシシラン等を挙げることができる。

【0161】また、弗化炭素化合物としては、 $C_2F_6$ に代えて、 $CF_4$ 又は $C_4F_8$ 等を用いてもよい。

【0162】さらに、第9の実施形態においては、一般式： $R^1_x Si(OR^2)_{4-x}$ で表わされる有機シリコン化合物を主成分とする原料をプラズマ重合反応させてプラズマ重合膜よりなる層間絶縁膜を形成したが、これに代えて、一般式： $R^1_x SiH_{4-x}$ （但し、 $R^1$ はフェニル基又はビニル基であり、 $x$ は1～3の整数である。）

で表わされる有機シリコン化合物を主成分とする原料をプラズマ重合反応させてプラズマ重合膜よりなる層間絶縁膜を形成してもよいし、前記の一般式： $R^1_x Si(OR^2)_{4-x}$ 又は一般式： $R^1_x SiH_{4-x}$ で表わされる有機シリコン化合物を主成分とする原料を、例えば $O_2$ や $H_2O$ 等よりなる酸化剤と反応させて層間絶縁膜を形成してもよい。この場合には、第3のガス供給ライン23から、 $C_2F_6$ ガスと共に $O_2$ ガス又は $H_2O$ ガスを反応室11の内部に導入する。

【0163】尚、前記の一般式： $R^1_x SiH_{4-x}$ において、 $R^1$ がフェニル基である化合物としては、フェニルシラン及びジフェニルシラン等を挙げることができ、 $R^1$ がビニル基である化合物としては、ビニルシラン及びジビニルシラン等を挙げることができる。

【0164】（第10の実施形態）第10の実施形態に係る層間絶縁膜は、一般式： $R^1_x Si(OR^2)_{4-x}$ （但し、 $R^1$ はフェニル基又はビニル基であり、 $R^2$ はアルキル基であり、 $x$ は1～3の整数である。）で表わされる有機シリコン化合物であるフェニルトリメトキシシランと、弗化炭素化合物である【化7】に示すパーフルオロデカリンとの混合ガスを主成分とする原料をプラズマ重合反応させることによって形成される弗化炭素含有シリコン酸化膜である。

【0165】以下、第10の実施形態に係る層間絶縁膜の形成方法について説明する。

【0166】まず、例えば400℃に加熱され且つ切替スイッチ14により接地された試料台13の上に半導体基板12を配置した後、反応室11の内部を真空ポンプ26により真空引きする。

【0167】次に、フェニルトリメトキシシランを貯蔵している第1の貯蔵容器24に例えばアルゴンよりなるキャリアガスを280 cc/minの流量で供給して、バブリングされたフェニルトリメトキシシランを反応室11の内部に導入すると共に、パーフルオロデカリンを貯蔵している第2の貯蔵容器25に例えばアルゴンよりなるキャリアガスを42 cc/minの流量で供給して、バブリングされたパーフルオロデカリンを反応室11の内部に導入する。

【0168】次に、反応室11内の圧力を約2.0 Torr

r rに調整した後、上部電極となるシャワーヘッド16に第2の高周波電源17から周波数が13.56MHzである500Wの高周波電力を印加する。このようにすると、フェニルトリメトキシシランガス及びパーフルオロデカリンが部分的に分解して、分解生成物としてモノマー、イオン及びラジカルが生成されると共に、生成されたモノマー、イオン及びラジカルが重合反応して、半導体基板12の上にプラズマ重合膜よりなる層間絶縁膜が形成される。

【0169】第10の実施形態に係る層間絶縁膜は、プラズマCVD法により形成されるため、有機SOG薬液の塗布工程及び有機SOG膜の熱硬化工程を複数回づつ行なう必要がないので、製膜性が向上すると共にコストの低減を図ることができる。

【0170】また、第10の実施形態に係るプラズマ重合膜の比誘電率は約2.6であって低い誘電率を示す。また、2週間室温で放置した後の比誘電率は約2.7であって、経時変化の少ない安定した膜質である。従って、第10の実施形態によると、製膜性の向上を図りつつ比誘電率の低減を実現することができる。

【0171】さらに、ガラス転移点は430℃以上であって、良好な耐熱性を示した。

【0172】尚、反応室11内の圧力は、約2.0 Torrに設定したが、これに限定されるものではなく、100mTorr～20Torrの範囲内で適宜選択できるが、0.5～5.0 Torrの範囲内が好ましい。

【0173】また、上部電極であるシャワーヘッド16に印加する高周波電力としては、100～1000Wの範囲内で適宜選択できるが、250～500Wの範囲内が好ましい。

【0174】また、半導体基板12の加熱温度は、第1の実施形態と同様、25℃～500℃の範囲内で適宜選択可能であるが、200～400℃が好ましい。

【0175】また、前記の一般式： $R^1_xSi(OR^2)_{4-x}$ において、 $R^1$ がフェニル基である化合物としては、フェニルトリメトキシシランのほかに、ジフェニルジメトキシシラン等を挙げることができ、 $R^1$ がビニル基である化合物としては、ビニルトリメトキシシラン及びジビニルジメトキシシラン等を挙げることができる。

【0176】また、弗化炭素化合物としては、パーフルオロデカリンに限られず、第2～第7の実施形態に示したものを適宜用いることができる。

【0177】（第11の実施形態）第11の実施形態に係る層間絶縁膜は、シロキサン誘導体であるヘキサメチルジシロキサンと、弗化炭素化合物である【化7】に示すパーフルオロデカリンとの混合ガスを主成分とする原料をプラズマ重合反応させることによって形成される弗化炭素含有シリコン酸化膜である。

【0178】以下、第11の実施形態に係る層間絶縁膜の形成方法について説明する。

【0179】まず、例えば400℃に加熱され且つ切替スイッチ14により接地された試料台13の上に半導体基板12を配置した後、反応室11の内部を真空ポンプ26により真空引きする。

【0180】次に、ヘキサメチルジシロキサンを貯蔵している第1の貯蔵容器24に例えばアルゴンよりなるキャリアガスを280cc/minの流量で供給して、バブリングされたヘキサメチルジシロキサンを反応室11の内部に導入すると共に、パーフルオロデカリンを貯蔵している第2の貯蔵容器25に例えばアルゴンよりなるキャリアガスを280cc/minの流量で供給して、バブリングされたパーフルオロデカリンを反応室11の内部に導入する。

【0181】次に、反応室11内の圧力を約0.8 Torrに調整した後、上部電極となるシャワーヘッド16に第2の高周波電源17から周波数が13.56MHzである250Wの高周波電力を印加する。このようにすると、ヘキサメチルジシロキサン及びパーフルオロデカリンが部分的に分解して、分解生成物としてモノマー、イオン及びラジカルが生成されると共に、生成されたモノマー、イオン及びラジカルが重合反応して、半導体基板12の上にプラズマ重合膜よりなる層間絶縁膜が形成される。

【0182】第11の実施形態に係る層間絶縁膜は、プラズマCVD法により形成されるため、有機SOG薬液の塗布工程及び有機SOG膜の熱硬化工程を複数回づつ行なう必要がないので、製膜性が向上すると共にコストの低減を図ることができる。

【0183】また、第11の実施形態に係るプラズマ重合膜の比誘電率は約2.75であって低い誘電率を示す。また、2週間室温で放置した後の比誘電率は約2.8であって、経時変化の少ない安定した膜質である。従って、第11の実施形態によると、製膜性の向上を図りつつ比誘電率の低減を実現することができる。

【0184】さらに、ガラス転移点は430℃以上であって、良好な耐熱性を示した。

【0185】尚、反応室11内の圧力は、約0.8 Torrに設定したが、これに限定されるものではなく、100mTorr～20Torrの範囲内で適宜選択できるが、0.5～5.0 Torrの範囲内が好ましい。

【0186】また、上部電極であるシャワーヘッド16に印加する高周波電力としては、100～1000Wの範囲内で適宜選択できるが、250～500Wの範囲内が好ましい。

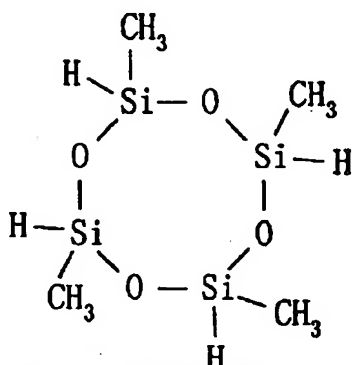
【0187】また、半導体基板12の加熱温度は、第1の実施形態と同様、25℃～500℃の範囲内で適宜選択可能であるが、200～400℃が好ましい。

【0188】また、シロキサン誘導体としては、ヘキサメチルジシロキサンに代えて、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン ( $H(CH_3)_2Si-O-Si$

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H、又は【化16】に示す1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン等を用いてもよい。

【0189】

【化16】



【0190】また、弗化炭素化合物としては、パーフルオロデカリンに限られず、第2～第7の実施形態に示したものを適宜用いることができる。

【0191】さらに、第11の実施形態においては、シロキサン誘導体を主成分とする原料をプラズマ重合反応させてプラズマ重合膜よりなる層間絶縁膜を形成したが、これに代えて、シロキサン誘導体を主成分とする原料を、例えばO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>O等よりなる酸化剤と反応させて層間絶縁膜を形成してもよい。この場合には、第3のガス供給ライン23から、O<sub>2</sub>ガス又はH<sub>2</sub>Oガスを反応室11の内部に導入する。

【0192】尚、第1～第11の実施形態においては、キャリアガスとしてアルゴンガスを使用したが、これに代えて、水素、窒素又はヘリウム等を適宜に用いることができる。

【0193】また、第1～第11の実施形態においては、下部電極となる試料台13は接地していたが、これに代えて、切替スイッチ14により、試料台13に第1の高周波電源15から高周波電力を印可すると、反応室11において発生した反応ガスよりなるプラズマを試料台13に効率良く取り込めるので、層間絶縁膜の形成速度を2～5倍程度に向上させることができる。

【0194】

【発明の効果】第1の層間絶縁膜の形成方法によると、従来の有機SOG膜と比較して、比誘電率の値が同等であるにも拘わらず、層間絶縁膜中に含まれるSi-CH<sub>3</sub>の割合が大きく低減しているため、該層間絶縁膜を酸素プラズマに晒しても、Si-OHは値かしか生成されない。このため、コンタクトホールに金属材料を埋め込む工程において、Si-OHが脱水縮合反応を起こしてH<sub>2</sub>Oを生成し、コンタクトにおける導通不良を発生させるという問題が生じない。また、第1の層間絶縁膜の形成方法は、有機シリコ化合物を主成分とする原料をプラズマ重合反応させるか又は酸化剤と反応させることによって有機含有シリコン酸化膜を形成するため、有機SOG

の薬液を塗布する工程及び硬化する工程を行なう必要がないので、製膜性にも優れている。

【0195】第1の層間絶縁膜の形成方法において、有機シリコン化合物がフェニルトリメトキシシラン又はジフェニルジメトキシシランであると、一般式：R<sup>1</sup><sub>x</sub>Si(OR<sup>2</sup>)<sub>4-x</sub>においてR<sup>1</sup>がフェニル基である有機シリコン化合物を確実に実現でき、有機シリコン化合物がフェニルシラン又はジフェニルシランであると、一般式：R<sup>1</sup><sub>x</sub>SiH<sub>4-x</sub>においてR<sup>1</sup>がフェニル基である有機シリコン化合物を確実に実現できる。

【0196】第1の層間絶縁膜の形成方法において、有機シリコン化合物がビニルトリメトキシシラン又はジビニルジメトキシシランであると、一般式：R<sup>1</sup><sub>x</sub>Si(OR<sup>2</sup>)<sub>4-x</sub>においてR<sup>1</sup>がビニル基である有機シリコン化合物を確実に実現でき、有機シリコン化合物がビニルシラン又はジビニルシランであると、一般式：R<sup>1</sup><sub>x</sub>SiH<sub>4-x</sub>においてR<sup>1</sup>がビニル基である有機シリコン化合物を確実に実現できる。

【0197】第2の層間絶縁膜の形成方法によると、弗化炭素化合物は分子中に炭素原子同士の二重結合を2つ以上有しており、該弗化炭素化合物がプラズマにより分解されると未結合手を3本以上有するラジカルが生成されやすく、このようなラジカルは3次元的な重合反応を促進する。このため、プラズマ重合膜を構成するポリマーの結合が確実に3次元的になるので、架橋密度が確実に大きくなってガラス転移点温度が高くなるので、耐熱性が極めて向上する。

【0198】第2の層間絶縁膜の形成方法において、弗化炭素化合物が炭素原子及び弗素原子のみからなると、プラズマ重合膜に水素が含まれないので、層間絶縁膜の比誘電率が低減する。この場合、弗化炭素化合物がヘキサフルオロ-1, 3-ブタジエンであると、分子中に炭素原子同士の二重結合を2つ以上有し且つ炭素原子及び弗素原子のみからなる弗化炭素化合物を確実に実現できる。

【0199】第3の層間絶縁膜の形成方法によると、弗化炭素化合物は分子中に炭素原子同士の三重結合を有しており、該弗化炭素化合物がプラズマにより分解されると未結合手を3本以上有するラジカルが生成されやすく、このようなラジカルは3次元的な重合反応を促進する。このため、プラズマ重合膜を構成するポリマーの結合が確実に3次元的になるので、架橋密度が確実に大きくなってガラス転移点温度が高くなるので、耐熱性が極めて向上する。

【0200】第3の層間絶縁膜の形成方法において、弗化炭素化合物が炭素原子及び弗素原子のみからなると、プラズマ重合膜に水素が含まれないので、比誘電率が低減する。この場合、弗化炭素化合物がヘキサフルオロ-2-ブテンであると、分子中に炭素原子同士の三重結合を有し且つ炭素原子及び弗素原子のみからなる弗化炭素

化合物を確実に実現できる。

【0201】第4の層間絶縁膜の形成方法によると、弗化炭素化合物は分子中に多環構造を有しており、該弗化炭素化合物がプラズマにより分解されると未結合手を3本以上有するラジカルが生成されやすく、このようなラジカルは3次元的な重合反応を促進する。このため、プラズマ重合膜を構成するポリマーの結合が確実に3次元的になるので、架橋密度が確実に大きくなってガラス転移点温度が高くなるので、耐熱性が極めて向上する。

【0202】第4の層間絶縁膜の形成方法において、弗化炭素化合物が炭素原子及び弗素原子のみからなると、プラズマ重合膜に水素が含まれないので、比誘電率が低減する。

【0203】また、第4の層間絶縁膜の形成方法において、弗化炭素化合物が分子中に縮合多環構造を有していると、未結合手を3本以上有するラジカルがより生成され易いので、架橋密度が一層大きくなって、耐熱性が一層向上する。この場合、弗化炭素化合物がパーフルオロデカリン、パーフルオロフロレン又はパーフルオロテトラデカヒドロフェナンスレンであると、分子中に縮合多環構造を有し且つ炭素原子及び弗素原子のみからなる弗化炭素化合物を確実に実現できる。

【0204】第5の層間絶縁膜の形成方法によると、有機シリコン化合物と弗化炭素化合物とを主成分とする原料をプラズマ重合反応させるか又は酸化剤と反応させることによって弗化炭素含有シリコン酸化膜を形成するため、有機SOGの薬液を塗布する工程及び硬化する工程を行なう必要がないので、製膜性にも優れている。また、原料に弗化炭素化合物が含まれているので、層間絶縁膜の比誘電率が低減する。

【0205】第6の層間絶縁膜の形成方法によると、有機シリコン化合物と弗化炭素化合物との混合ガスを主成分とする原料をプラズマ重合反応させるか又は酸化剤と反応させることによって弗化炭素含有シリコン酸化膜を形成するため、つまり有機シリコン化合物及び弗化炭素化合物を含んでいるため、比誘電率が極めて低い。また、第2の層間絶縁膜の形成方法と同様、弗化炭素化合物は分子中に炭素原子同士の二重結合を2つ以上有しているため、架橋密度が高くなって耐熱性に優れている。

【0206】第7の層間絶縁膜の形成方法によると、有機シリコン化合物と弗化炭素化合物との混合ガスを主成分とする原料をプラズマ重合反応させるか又は酸化剤と反応させることによって弗化炭素含有シリコン酸化膜を形成するため、つまり有機シリコン化合物及び弗化炭素化合物を含んでいるため、比誘電率が極めて低い。また、第3の層間絶縁膜の形成方法と同様、弗化炭素化合物は分子中に炭素原子同士の三重結合を有しているため、架橋密度が高くなって耐熱性に優れている。

【0207】第8の層間絶縁膜の形成方法によると、有機シリコン化合物と弗化炭素化合物との混合ガスを主成

分とする原料をプラズマ重合反応させるか又は酸化剤と反応させることによって弗化炭素含有シリコン酸化膜を形成するため、つまり有機シリコン化合物及び弗化炭素化合物を含んでいるため、比誘電率が極めて低い。また、第4の層間絶縁膜の形成方法と同様、弗化炭素化合物は分子中に多環構造を有しているため、架橋密度が高くなって耐熱性に優れている。

【0208】第6～第8の層間絶縁膜の形成方法において、有機シリコン化合物が、一般式： $R^1_x Si(O R^2)_{4-x}$ （但し、 $R^1$ はフェニル基又はビニル基であり、 $R^2$ はアルキル基であり、 $x$ は1～3の整数である。）で表わされる化合物又はシロキサン誘導体よりなると、比誘電率及び耐熱性に加えて、製膜性も向上する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の各実施形態に係る層間絶縁膜の形成方法に用いるプラズマCVD装置の概略図である。

【図2】（a）～（d）は本発明の各実施形態に係る層間絶縁膜の形成方法が適用される第1の半導体装置の製造方法の各工程を示す断面図である。

【図3】（a）～（d）は本発明の各実施形態に係る層間絶縁膜の形成方法が適用される第2の半導体装置の製造方法の各工程を示す断面図である。

【図4】第1の実施形態に係る層間絶縁膜及び従来の有機SOG膜に対して、フーリエ変換赤外分光分析を行なったときの分析結果を示す図である。

【図5】第1の実施形態に係る層間絶縁膜に対して、熱処理を施していない場合、450℃の熱処理を施した場合、及び500℃の熱処理を施した場合のフーリエ変換赤外分光分析の分析結果を示す図である。

【図6】（a）～（d）は従来の層間絶縁膜の形成方法の各工程を示す断面図である。

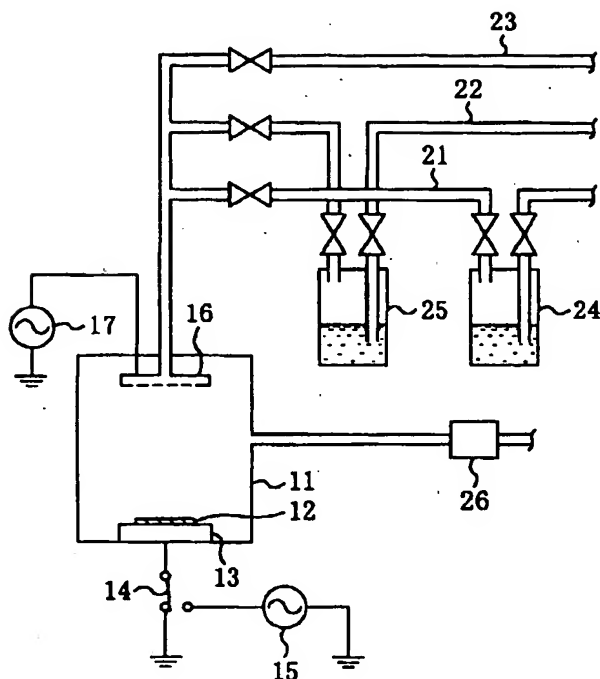
#### 【符号の説明】

- 11 反応室
- 12 半導体基板
- 13 試料台
- 14 切替スイッチ
- 15 第1の高周波電源
- 16 シャワーヘッド
- 17 第2の高周波電源
- 21 第1のガス供給ライン
- 22 第2のガス供給ライン
- 23 第3のガス供給ライン
- 24 第1のガス貯蔵容器
- 25 第2のガス貯蔵容器
- 26 真空ポンプ
- 100 半導体基板
- 101 第1の金属配線
- 102 層間絶縁膜
- 103 コンタクト

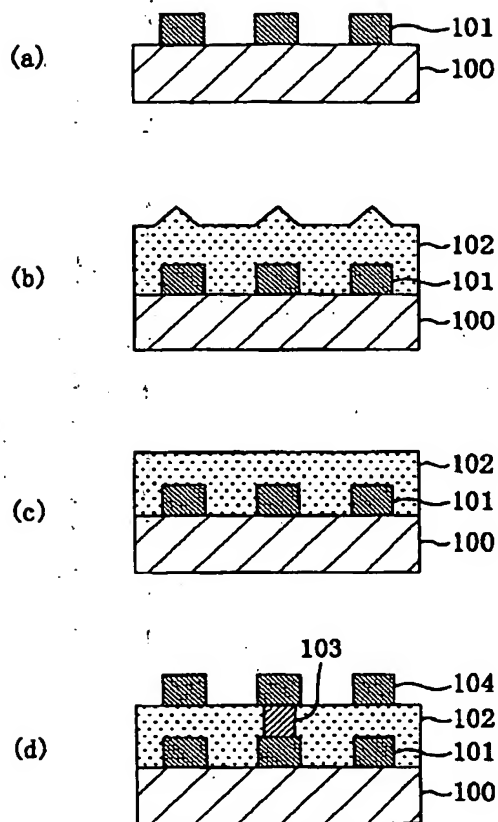
104 第2の金属配線  
200 半導体基板  
201 第1層の窒化シリコン膜  
202 第1層の層間絶縁膜  
203 第2層の窒化シリコン膜  
204 第2層の層間絶縁膜

205 配線パターン形成用開口部  
206 コンタクト形成用開口部  
207 金属膜  
208 金属配線  
209 コンタクト

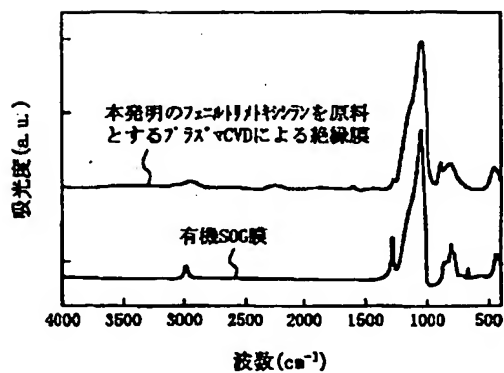
【図1】



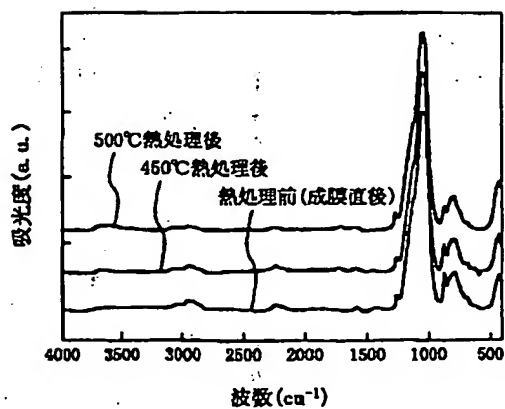
【図2】



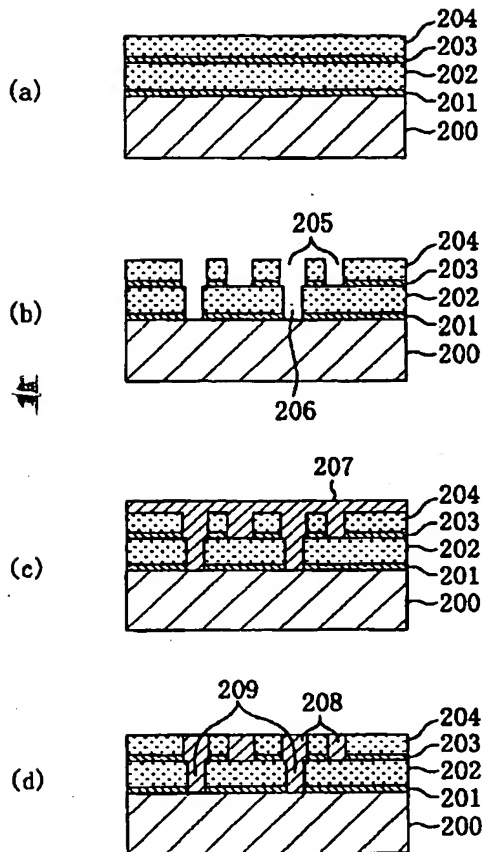
【図4】



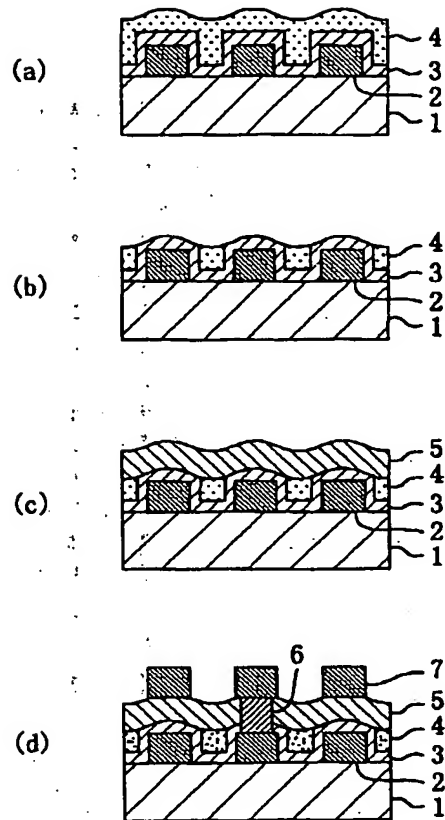
【図5】



【図3】



【図6】



【提出日】平成9年8月25日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】第6の層間絶縁膜の形成方法によると、有機シリコン化合物と弗化炭素化合物との混合ガスを主成分とする原料をプラズマ重合反応させるか又は酸化剤と反応させることによって弗化炭素含有シリコン酸化膜を形成するため、つまり有機シリコン化合物及び弗化炭素化合物を含んでいるため、比誘電率が極めて低い。また、第2の層間絶縁膜の形成方法と同様、弗化炭素化合物は分子中に炭素原子同士の二重結合を2つ以上有しているため、該弗化炭素化合物がプラズマにより分解されると、未結合手を3本以上有するラジカルが生成されやすい。このようなラジカルは3次元的な重合反応を促進するため、耐熱性に優れた弗化炭素含有シリコン酸化膜となる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】第7の層間絶縁膜の形成方法によると、有機シリコン化合物と弗化炭素化合物との混合ガスを主成分とする原料をプラズマ重合反応させるか又は酸化剤と反応させることによって弗化炭素含有シリコン酸化膜を形成するため、つまり有機シリコン化合物及び弗化炭素化合物を含んでいるため、比誘電率が極めて低い。また、第3の層間絶縁膜の形成方法と同様、弗化炭素化合物は分子中に炭素原子同士の三重結合を有しているため、該弗化炭素化合物がプラズマにより分解されると、未結合手を3本以上有するラジカルが生成されやすい。このようなラジカルは3次元的な重合反応を促進するため、耐熱性に優れた弗化炭素含有シリコン酸化膜となる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】第8の層間絶縁膜の形成方法によると、有機シリコン化合物と弗化炭素化合物との混合ガスを主成分とする原料をプラズマ重合反応させるか又は酸化剤と反応させることによって弗化炭素含有シリコン酸化膜を形成するため、つまり有機シリコン化合物及び弗化炭素化合物を含んでいるため、比誘電率が極めて低い。また、第4の層間絶縁膜の形成方法と同様、弗化炭素化合物は分子中に多環構造を有しているため、該弗化炭素化合物がプラズマにより分解されると、未結合手を3本以上有するラジカルが生成されやすい。このようなラジカルは3次元的な重合反応を促進するため、耐熱性に優れた弗化炭素含有シリコン酸化膜となる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0087

【補正方法】変更

【補正内容】

【0087】尚、第2の実施形態においては、分子中に炭素原子同士の二重結合を有していると共に水素原子を含む弗素化炭素化合物として、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロペンを用いたが、これに代えて、1H, 1H, 2H-パーフルオロヘキセン、1H, 1H, 2H-パーフルオロ-1-オクテン、トリフルオロエチレン又は3, 3, 3-トリフルオロプロペン等を用いることができる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0111

【補正方法】変更

【補正内容】

【0111】尚、第5の実施形態においては、分子中に炭素原子同士の三重結合を有していると共に水素原子を含む弗素化炭素化合物として、3, 3, 3-トリフルオロプロピンを用いたが、これに代えて、パーフルオロ(1-ブチル)アセチレン( $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CF}_3)_3$ )を用いてもよい。

---

フロントページの続き

(72)発明者 澤田 和幸

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

47



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**